

高等学校教材

环境分析化学

孙福生 主编 朱英存 李毓 副主编

HUANJING FENXI HUAXUE



化学工业出版社

高等学校教材

环境分析化学

孙福生 主编 朱英存 李 毓 副主编

HUANJING FENXI HUAXUE

藏书



化学工业出版社

·北京·

本书为环境学科专业的主干课程教材之一，将分析化学与基本的环境分析监测融为一体，在课程体系和教学内容上进行了较大的改革。本书系统阐述化学分析和基本仪器分析的基本理论及在环境分析监测中的应用、环境样品的现代处理技术和方法以及分析质量保证。内容主要包括绪论、环境分析化学基础和质量保证、酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法、沉淀滴定分析和重量分析法、分子光谱分析法、原子光谱分析法、电化学分析法、色谱分析法、等离子体质谱法、其他仪器分析法、联用技术分析法、环境自动分析监测系统、环境样品现代处理技术和定量分析方法以及附录等。本书力求全面、系统地介绍分析化学的基本理论和最新技术及方法的发展，以及它们在环境分析中的主要应用。

另外与之配套出版的还有《环境分析化学实验教程》和《环境分析化学例题与习题集》。

本书可供环境工程、环境科学、其他环境类专业以及给水排水等专业作为教材，也可供从事环境分析化学及监测的有关工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

环境分析化学/孙福生主编. —北京: 化学工业出版社, 2011.12
高等学校教材
ISBN 978-7-122-11680-2

I. 环… II. 孙… III. 环境分析化学-教材
IV. X132

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 129835 号

责任编辑: 徐 娟
责任校对: 洪雅姝

文字编辑: 陈 雨
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 24½ 字数 638 千字 2011 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

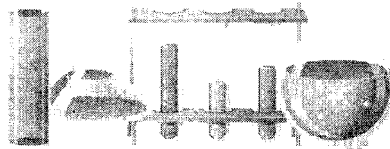
购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.80 元

版权所有 违者必究



前言

本书将分析化学的基础理论和主要技术领域与它们在分析、检测环境中主要污染物的应用结合在一起，参考了国家环境保护部等颁布的最新检验标准方法，并借鉴了国际上最新的分析标准方法和测定技术，力求内容全面并反映国内外现代环境分析化学的最新情况和发展趋势。与其他已出版的同类教材相比，本教材具有以下特点。

(1) 除了本教材外，另有《环境分析化学实验教程》和《环境分析化学例题与习题集》配套，内容新颖、丰富和全面。

(2) 现有的分析化学教材内容主要只有传统的化学分析和几种常用的仪器分析，没有与环境相结合；而已出版的环境分析化学教材尽管涉及了环境，但主要讲述现代仪器分析和样品处理技术，对没有学过分析化学课程的学生并不适用。本书既包括传统分析化学的基本理论，又介绍了应用于环境检测的现代仪器和样品处理技术，并将分析化学的方法、技术和理论与环境有机地结合在一起，适合环境工程、市政工程和其他相关专业学生的学习。

(3) 将国内外最新的与环境分析化学有关的科研成果引入本书，特别是较系统、详细地介绍了现代样品处理技术。介绍、采用了国家环境保护部等最新颁布的有关环境污染物质的国家检测标准方法，并参考引用国际上最新的分析标准方法和测定技术，尽量与国际接轨。

(4) 连续自动环境监测是国际上通行的监测环境质量和污染源变化的有效手段，随着环境自动分析监测系统在我国广泛使用，学习和掌握这方面的知识就越来越重要。本书专门安排了环境自动分析监测系统这一章，介绍了流动注射分析、水自动分析系统、大气自动监测系统的基本构成、功能、监测仪器以及它们在环境监测中的应用。

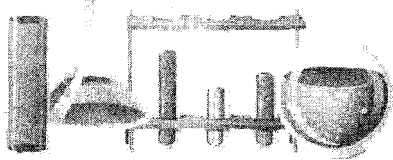
(5) 由于对环境样品中未知物以及对待测物的形态分析的需要，色谱与其他仪器联用的使用越来越多，为此本书设联用技术分析一章，阐述了目前使用广泛的气相色谱-质谱、液相色谱-质谱、气相色谱-原子吸收光谱和液相色谱-原子吸收光谱联用技术及其在环境监测中的应用。

本书由孙福生教授任主编，朱英存副教授和李毓副教授任副主编。参加本书编写的人员有苏州科技学院孙福生（第一、十五章），天津城建学院于静洁（第二章），苏州科技学院朱英存（第三、十一章及附录），苏州科技学院张俊强（第四章），华东交通大学刘春梅（第五章）、南京理工大学泰州科技学院曹鹏（第六章、附录），天津城建学院李毓（第七章），成都信息工程学院印红玲（第八章），河北工程大学宋吉娜（第九章），上海海洋大学印春生（第十章），南京理工大学泰州科技学院杨晓庆（第十二章），东南大学邵云（第十三章），北京建工学院王崇臣（第十四章）。孙福生教授对全书进行了统稿、审核和定稿。

由于编者水平有限，编写时间仓促，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2011年3月于苏州科技学院



目 录

第一章 绪论	1
第一节 环境分析化学的任务、目的与作用	1
一、环境分析化学的任务	1
二、环境分析化学的目的	2
三、环境分析化学的作用	2
第二节 环境分析方法与技术的分类	3
一、化学分析法	3
二、仪器分析法	3
三、生物指示分析法	6
四、分子生物学技术法	6
第三节 环境分析方法与技术的发展	7
一、分析方法标准化	7
二、分析技术自动化	8
三、计算机在分析中的应用	8
四、多种方法和仪器的联合使用	8
五、激光技术	8
六、生物检测技术	9
七、痕量和超痕量分析	9
八、污染物的价态与形态分析方法	10
第四节 环境标准	10
一、环境标准定义	10
二、环境标准的意义和作用	10
三、环境保护标准体系	12
四、环境保护标准的分类	14
第二章 环境分析化学基础和质量保证	15
第一节 环境分析实验室基础	15
一、实验室安全	15
二、实验室用水	19
三、化学试剂一般知识	21
四、玻璃器皿的洗涤及洗液的配制	22
五、基本度量仪器的使用	23
六、分析天平及称量方法	24

第二节 标准溶液与基准物质	25
一、标准溶液的配制和基准物质	25
二、标准溶液浓度的表示方法	25
第三节 环境标准分析方法和分析方法标准化	26
一、分析方法标准化	26
二、标准分析方法	26
三、标准物质	27
第四节 误差和质量保证	27
一、有效数字及其运算规则	27
二、测量误差	29
三、提高分析结果准确度的方法	34
四、分析数据的处理	35
五、一元线性回归分析	42
六、质量控制	44
第三章 酸碱滴定法	48
第一节 酸碱平衡的理论基础	48
一、酸碱电离理论	48
二、酸碱质子理论	48
第二节 酸碱的离解平衡	49
第三节 不同 pH 值溶液中酸碱存在形式的分布	50
一、一元酸	50
二、二元酸	51
三、三元酸	51
第四节 酸碱溶液 pH 值的计算	52
一、质子条件	52
二、一元弱酸（弱碱）溶液 pH 值的计算	52
三、多元酸（碱）溶液 pH 值的计算	53
四、盐溶液 pH 值的计算	54
五、两性物质溶液 pH 值的计算	54
六、缓冲溶液的 pH 值计算	55
第五节 酸碱滴定终点的指示方法	56
第六节 一元酸碱的滴定	57
一、强碱滴定强酸	57
二、强碱滴定弱酸	58
三、强酸滴定弱碱	60
第七节 多元酸碱的滴定	60
第八节 酸碱标准溶液的配制和标定	61
一、酸标准溶液	61
二、碱标准溶液	62
第九节 酸碱滴定在环境监测中的应用	62
一、酸度的测定	62
二、碱度的测定	62
三、铵盐的测定	63

第四章 氧化还原滴定法	64
第一节 氧化还原反应及其特点	64
第二节 条件电极电位	65
一、标准电极电位	65
二、条件电极电位	65
三、影响条件电位的因素	66
第三节 氧化还原反应进行的程度	68
第四节 影响氧化还原反应速率的因素	69
第五节 氧化还原滴定终点的确定	71
一、氧化还原滴定曲线	71
二、滴定突跃与两个电对条件电位的关系	72
第六节 氧化还原滴定终点指示方法	73
第七节 常用氧化还原滴定法	75
一、高锰酸钾法	75
二、重铬酸钾法	76
三、碘量法	77
第八节 其他氧化还原滴定法简介	81
第五章 配位滴定法	82
第一节 概述	82
一、配位体、配位剂、配位反应与配合物	82
二、单基配位体与多基配位体	82
三、对配位剂和配位反应的要求	83
第二节 EDTA 及金属离子-EDTA 配合物	83
一、EDTA 的性质	83
二、EDTA 在水中的离解平衡	84
三、EDTA 与金属离子的配合物	84
第三节 基本原理	85
一、配位平衡	85
二、配位滴定曲线	86
三、影响滴定突跃的主要因素	87
第四节 影响配位滴定的因素	88
一、副反应系数	88
二、条件稳定常数	90
三、配位滴定中适宜 pH 值的控制	91
第五节 金属指示剂	92
一、金属指示剂的作用原理	92
二、金属指示剂应具备的条件	93
三、常用金属指示剂	93
四、金属指示剂的封闭、僵化和氧化变质现象	94
第六节 提高配位滴定选择性方法	94
一、滴定终点误差	94
二、控制酸度分别滴定	95
三、使用掩蔽剂的选择性滴定	97

第六章 沉淀滴定分析和重量分析法	99
第一节 沉淀的溶解度及其影响因素	99
一、溶解度与溶度积	99
二、影响沉淀溶解度的因素	100
第二节 沉淀滴定法	102
一、莫尔法	102
二、佛尔哈德法	102
三、法扬司法	103
四、银量法的应用	104
第三节 重量分析法	105
一、沉淀重量法对沉淀的要求	105
二、沉淀剂的选择	105
三、沉淀的类型与沉淀的形成	106
四、影响沉淀纯度的因素	106
五、沉淀条件的控制	108
六、重量分析法的计算和应用	109
第七章 分子光谱分析法	112
第一节 概述	112
一、电磁辐射	112
二、分子光谱的产生与类型	113
第二节 紫外-可见吸收光谱法	113
一、紫外-可见吸收光谱	113
二、光的吸收定律(朗伯-比耳定律)	117
三、紫外-可见分光光度计	118
四、分析测量条件的选择	120
五、紫外-可见吸收光谱法的应用	123
第三节 红外吸收光谱法	126
一、基本原理	127
二、基团频率和特征吸收峰	129
三、红外光谱仪	130
四、样品制备	132
五、红外吸收光谱法的应用	133
第四节 分子发光分析法	135
一、分子荧光光谱法	135
二、化学发光分析法	139
三、分子发光分析法的应用	141
第五节 分子光谱分析法在环境监测中的应用	142
一、紫外-可见吸收光谱法的应用实例	142
二、红外吸收光谱法的应用实例	143
三、分子发光分析法的应用实例	144
第八章 原子光谱分析法	146
第一节 原子光谱分析法概述	146

第二节 原子吸收光谱法	146
一、概述	146
二、基本原理	147
三、原子吸收光谱仪	149
四、定量分析方法	155
五、干扰及其抑制	155
六、灵敏度和检出限	157
第三节 原子发射光谱法	158
一、原子发射光谱的产生	158
二、谱线强度	159
三、原子发射光谱仪	159
四、定性分析	163
五、半定量分析	164
六、定量分析	164
第四节 原子荧光法简介	166
一、基本原理	167
二、原子荧光光谱仪	168
三、定量分析	169
四、氢化物发生法在原子荧光中的应用	169
五、蒸气发生-原子荧光光谱法	170
第五节 原子光谱法在环境监测中的应用	170
一、在环境样品中金属元素总量分析中的应用	170
二、在金属元素形态分析监测中的应用	172
第九章 电化学分析法	174
第一节 电位分析法的原理	174
一、指示电极	174
二、参比电极	176
第二节 直接电位分析法	177
一、pH值的电位测定	177
二、离子活度的测定	179
三、直接电位法的测量误差	182
第三节 电位滴定法	182
一、原理及装置	182
二、终点的确定方法	183
第四节 极谱分析法	183
一、概述	183
二、极谱分析的基本原理和极谱图	184
三、极谱定量分析	185
四、催化极谱	186
五、溶出伏安法	188
第五节 电导分析法	189
一、基本原理	189
二、电导的测量	190

第十章 色谱分析法	193
第一节 概论	193
一、色谱的起源	193
二、色谱的分类	193
三、色谱流出曲线及有关术语	194
第二节 色谱法基本理论	196
一、分配系数 K 和分配比 k	196
二、塔板理论	197
三、分离度	198
四、基本色谱分离方程	198
五、速率方程	198
六、色谱定性和定量分析	199
第三节 气相色谱法	201
一、概述	201
二、气相色谱仪流程	201
三、气相色谱仪主要部件	201
四、气相色谱固定相	203
五、气液色谱固定相	203
六、气相色谱检测器	204
七、分离操作条件的选择	205
八、毛细管气相色谱	206
第四节 高效液相色谱法	206
一、概述	206
二、高效液相色谱仪	207
三、影响高效液相色谱分离的因素	208
第五节 离子色谱法	209
一、离子色谱法原理	209
二、离子色谱检测	211
第六节 电泳色谱法	213
一、概述	213
二、电泳色谱法基本理论	214
三、毛细管电泳分离模式	216
四、毛细管电泳色谱仪	218
第七节 超临界流体色谱法	218
一、超临界流体及其特性	218
二、超临界流体色谱法	220
第八节 色谱分析在环境监测中的应用	221
第十一章 等离子体质谱法	223
第一节 概述	223
第二节 等离子体质谱法基本原理	223
第三节 等离子体质谱仪构造和工作原理	224
第四节 等离子体质谱法在环境监测中的应用	226
一、定性、定量分析	226

二、干扰与校正	227
三、在环境监测中的应用	227
第十二章 其他仪器分析法	229
第一节 概述	229
第二节 X 射线荧光光谱法	230
一、X 射线荧光光谱分析的基本原理	230
二、X 射线荧光光谱仪	231
三、定性定量分析方法	233
四、应用	234
第三节 核磁共振波谱法	235
一、核磁共振原理	235
二、核磁共振波谱仪和试样的制备	237
三、化学位移和核磁共振谱	238
四、简单自旋偶合和自旋分裂	241
五、复杂图谱的简化方法	243
六、核磁共振谱的应用	244
第四节 拉曼光谱法	246
一、基本原理	246
二、拉曼光谱仪	249
三、拉曼光谱的应用	250
第五节 电子能谱法	250
一、光电子能谱法的基本原理	251
二、电子能谱仪	252
三、电子能谱分析的应用	254
第六节 其他仪器分析法在环境监测中的应用	254
一、X 射线荧光光谱分析法在环境监测中的应用	255
二、拉曼光谱分析法在环境监测中的应用	255
三、核磁共振波谱法在环境监测中的应用	256
第十三章 联用技术分析法	257
第一节 概述	257
一、色谱联用的目的	257
二、色谱联用中的接口	257
三、常用色谱联用技术	258
第二节 气相色谱-质谱法	260
一、气相色谱-质谱联用仪器系统	260
二、气相色谱-质谱联用的接口技术	264
三、气相色谱-质谱联用中常用的衍生化方法	264
四、气相色谱-质谱联用的谱库检索	266
第三节 液相色谱-质谱法	268
一、液相色谱-质谱联用仪器系统	268
二、液质联用的接口技术	269
三、液质联用分析条件的选择和优化	271

第四节	色谱-原子吸收光谱法	274
一、	气相色谱-原子吸收光谱联用技术及其应用	275
二、	液相色谱-原子吸收光谱联用技术及其应用	276
第五节	联用技术分析法在环境监测中的应用	278
一、	气相色谱-质谱联用技术在环境监测中的应用	278
二、	液相色谱-质谱联用技术在环境监测中的应用	281
第十四章	环境自动分析监测系统	283
第一节	环境自动分析监测系统概述	283
第二节	流动注射分析	283
一、	流动注射分析技术的特点	284
二、	流动注射分析原理	284
三、	流动注射分析仪器	285
四、	流动注射分析技术简介	287
五、	流动注射分析技术在环境监测中的应用	288
六、	FIA6000 全自动流动注射分析仪在水质分析中的实际应用	290
第三节	水自动分析系统	292
一、	在线水质自动监测系统的基本构成和功能	292
二、	水污染连续自动监测仪器	295
第四节	大气自动监测系统	298
一、	系统的组成及功能	298
二、	监测子站布设及监测项目	299
三、	空气污染自动监测仪器	300
四、	气象观测仪器	303
五、	大气污染流动监测站	303
第十五章	环境样品现代处理技术和定量分析方法	305
第一节	环境样品现代处理技术和定量分析概述	305
一、	样品的传统处理方法概述	305
二、	定量分析概述	308
三、	环境样品现代处理技术概述	309
第二节	微波法	309
一、	概述	309
二、	微波法的原理	310
三、	微波仪器	311
四、	元件和附件	312
五、	微波法在环境分析中的应用	313
第三节	超声波法	313
一、	概述	313
二、	超声波萃取原理	314
三、	超声波萃取的特点	314
四、	超声波法在环境分析中的应用	315
第四节	固相萃取法	315
一、	概述	315

二、固相萃取的常用吸附剂和洗脱液种类	316
三、固相萃取装置和操作步骤	316
四、固相萃取法在环境分析中的应用	319
第五节 固相微萃取法	320
一、概述	320
二、固相微萃取法在环境分析中的应用	325
第六节 液相微萃取法	325
一、液相微萃取主要模型及其原理	326
二、液相微萃取的理论基础	328
三、影响萃取效率的因素	328
四、液相微萃取在环境分析中的应用	330
第七节 基质固相分散法	331
一、概述	331
二、基质固相分散法在环境分析中的应用	332
第八节 其他环境样品现代处理技术	333
一、膜萃取	333
二、超临界流体萃取	336
三、加速溶剂萃取	338
四、吹扫捕集	339
五、浊点萃取法	342
六、亚临界水萃取	343
七、免疫亲和固相萃取	344
八、搅拌棒吸附萃取	345
九、在线流动注射预处理及在环境分析中的应用	346
第九节 环境样品定量分析方法	348
一、布点和采样	348
二、样品处理	351
三、分析方法的选择	353
四、定量分析方法	354
五、数据处理和质量保证	354
六、试样分析实例	355
附录	357
附录一 弱酸、弱碱在水溶液中的离解常数 (25°C 、 $I=0$)	357
附录二 难溶化合物的溶度积常数	359
附录三 金属-有机配位体配合物的稳定常数 (离子强度在有限的范围内, $I\approx 0$)	361
附录四 EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	367
附录五 酸碱指示剂	367
附录六 常用化合物摩尔质量	368
附录七 pH 值标准缓冲溶液	372
附录八 标准电极电位	373
附录九 一些氧化还原电对的条件电位 ($\varphi^{\ominus'}$, 25°C)	376
参考文献	377



第一章 绪 论

从广义上说,我们所生存的环境是一个大环境,既包括自然环境,也包含社会(或人文)环境。本书所涉及的环境主要是针对前一种环境,即自然环境。我国自20世纪70年代末改革开放以来至今已有30多年,经济、科技、文化等各方面有了很大的发展,但环境污染的程度也随之严重了。如2008年,全国地表水污染依然严重,七大水系水质总体为中度污染,湖泊富营养化问题突出,近岸海域水质总体为轻度污染。如28个国控重点湖(库)中,满足Ⅱ类水质的4个,占14.3%;Ⅲ类的2个,占7.1%;Ⅳ类的6个,占21.4%;Ⅴ类的5个,占17.9%;劣Ⅴ类的11个,占39.3%。太湖和滇池水质总体为劣Ⅴ类、巢湖水质总体为Ⅴ类。环境保护部部长周生贤在2010年全国环境保护工作会议上指出,我们在看到成绩的同时,也要清醒地认识到,环境保护形势依然十分严峻,面临许多困难和挑战。一是环境污染仍然较重。虽然局部环境质量有所改善,但环境污染的趋势总体上尚未得到根本扭转。二是污染减排压力有增无减。随着经济回升势头更加强劲,产能释放更加明显,污染物产生量会有增加,甚至一些已淘汰落后产能、设备和企业可能死灰复燃。三是潜在的环境问题不断显现。重金属、持久性有机污染物等长期积累的环境问题开始暴露,大城市和城市群灰霾天气等新污染问题日益凸显。突发环境事件处于高发期,一些重特大环境事件出现的频率越来越高。由此可见,保护我们当前环境的重要性和迫切性。



第一节 环境分析化学的任务、目的与作用

目前,环境科学研究是全世界瞩目的研究领域。美国出版的《化学中的机会》(Opportunities in Chemistry)一书中指出:分析化学在“推动我们弄清环境中的化学问题中起着关键作用”。由此可见环境科学离不开分析化学。

环境分析化学是一门把分析化学的理论、方法和技术与环境中化学污染物的分析、监测相结合,也是分析化学与环境化学相互渗透形成的一门交叉新学科,也可以说它是研究环境污染物质的组成、结构、状态以及含量的环境化学与分析化学的一个新分支,简称环境分析。它是运用分析化学,包括传统的分析化学,即酸碱滴定、氧化还原滴定、配位滴定、沉淀滴定、重量分析和分子分光光度法,以及现代仪器分析的现代分析化学,对环境化学污染物的种类、成分、数量和形态等进行定性、定量测定。

一、环境分析化学的任务

环境分析化学的任务是运用分析化学和环境科学的理论、方法和技术对环境中化学污染物进行分析、监测,研究环境中化学污染物在水、大气、土壤和生物体内的分布、浓度、形态、循环、反应和归宿,控制与治理环境化学污染、评价环境质量,探索环境中化学因素与人体健康与疾病等关系;并在运用过程中发展分析化学和环境科学的理论、方法和技术。具

体主要表现在以下方面。

① 对水、大气、土壤、固废、生物等环境介质以及人体中的化学污染物进行定性、定量分析测定，研究它们在空间的分布状况或模型；提出控制和防治污染的对策，评价防治污染措施的效果。

② 对环境中未知结构的化学污染物进行其结构、形式、性质和演化机理的研究。

③ 分析、确定化学污染源对环境造成的污染程度、污染趋势、污染途径和扩散路线，为环境化学污染的预测和预报提供理论依据。

④ 探索污染物的迁移转化，相互反应，转化机制，状态结构的变化和污染效应，以及最终归宿等规律。

⑤ 研究和发 展对样品中微量、超微量的污染物进行快速、灵敏、经济、简易和绿色环保的样品前处理技术。

⑥ 研究和发 展高灵敏、快速、适用性好的分析环境中化学污染物的新方法、新技术和新仪器。

⑦ 结合地方病、职业病、心血管病、癌症和其他污染病的调查，研究污染物作用物理系统和生物系统的规律，毒性效应，揭示污染物同基质之间相互作用的本性。

⑧ 修改与制订环境质量标准，检查环境质量，为加强环境管理提供测试手段和科学数据。

二、环境分析化学的目的

环境分析化学的主要目的是为了研究化学物质对环境污染、生物生长和人类健康影响的问题，找出存在于环境中化学污染物的类型、结构、数量或浓度。在知道了化学污染物的各组分后，将各部分信息综合起来，从而揭示环境的真实状况，为环境化学污染的预测、预报以及治理环境提供理论依据。

三、环境分析化学的作用

环境分析化学是环境科学和环境保护的重要基础。人们为了认识、评价、改造和控制环境，必须了解引起环境质量变化的原因，这就要对环境（包括原生环境和次生环境）的各组成部分，特别是对某些危害大的污染物的性质、来源、含量及其分布状态，进行细致的监测和分析。环境分析化学研究的领域非常宽广，对象相当复杂，包括大气、水体、土壤、底泥、矿物、废渣以及植物、动物、食品、人体组织等。环境分析化学所测定的污染元素或化合物的含量很低，特别是在环境、野生动植物和人体组织中的含量极微，其绝对含量往往在 $10^{-6} \sim 10^{-12} \text{g}$ 水平。

环境分析化学已渗透到整个环境科学的各个领域，起着侦察兵的作用。例如 20 世纪 50 年代日本发生的公害病——痛痛病和水俣病，曾惊动了全世界。为了寻找痛痛病的病因，经历了 11 年之久。后来环境分析化学工作者用光谱检查出病区的河水含有铅、镉、砷等有害元素，继而用元素追踪的手段，分析病区的土壤和粮食，发现铅、镉等含量偏高，以后又进一步对痛痛病患者的尸骨进行光谱定量分析，发现骨灰中的锌、铅、镉含量高得惊人。为了确定致病因子，又以锌、铅、镉分别掺入饲料喂养动物，在动物身上进行元素追踪分析，配合病理解剖，证实了镉对骨质的严重危害性，揭开了痛痛病的病因之谜。与此类似，日本渔民的水俣病是汞污染引起的这一事实，也是通过对元素的追踪分析确定的。如今，已知癌症发病率同环境污染有关，但其病因有待环境分析工作者与其他科学工作者密切协作，共同解决。

此外，污染物的生物效应是当前环境化学研究领域里十分活跃的研究课题，它综合运用

化学、生物、医学三方面的理论和方法,研究化学污染物造成的生物效应,如致畸、致突变、致癌的生物化学机理,化学物质的结构与毒性的相关性,多种污染物毒性的协同和拮抗作用的化学机理,污染物食物链作用的生物化学过程等。随着分析技术和分子生物学的发展,环境污染的生物化学研究取得很大进展,环境分析化学与环境生物学、环境医学相互交叉渗透,成为当前生命科学的一个重要组成部分。

第二节 环境分析方法与技术的分类

早期对环境中的化学污染物的分析测定方法与技术主要是依据传统的化学分析。随着现代分析化学各个领域的理论和技术的发展,各种分析仪器的产生和迅速发展,计算机技术的日新月异发展以及分子生物学技术的发展,现在的环境分析方法与技术主要包括化学分析法、仪器分析法、生物指示分析法和分子生物学技术法等。

一、化学分析法

化学分析法常用于环境中已知结构化学成分的定性和定量分析,它是以特定的化学反应及计量关系为基础的分析方法,主要有重量分析和容量(滴定)分析法。此类方法准确度较高,所需设备简单,适用于环境中常量化学污染组分的分析测定;其缺点是灵敏度较低、选择性较差。

1. 重量法

重量法(gravimetric method)常用于水中硫酸盐、二氧化硅、残渣、矿化度、悬浮物、油脂,土壤与底质样品的含水量和空气中硫酸盐化速率、总悬浮颗粒物、飘尘和沥青烟等,烟气中含湿量、颗粒物的分析测定。随着称量工具的改进,重量分析法得到进一步发展。例如,近几年用压电晶体的微量测重法测定大气飘尘和空气中的汞蒸气等。

2. 容量(滴定)法

容量(滴定)法[volumetric (titrimetric) method]的特点是操作简便、迅速、结果准确、费用低,在环境监测中得到较多的应用。例如测定水中的酸碱度、化学需氧量、生化需氧量、凯氏氮、高锰酸盐指数、溶解氧、挥发性酚、总氮、硫化物、氰化物、氯化物、二氧化碳、钡、总铬、总硬度等。

二、仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理或物理化学性质为基础,采用各种不同仪器进行分析测定的方法。这类方法是利用能直接或间接地表征物质的各种特性(如物理的、化学的、生理性质等),通过探头或传感器、放大器、分析转化器等转变成人可直接感受的已认识的关于物质成分、含量、分布或结构等信息的分析方法。也就是说,仪器分析法是利用各种学科的基本原理,采用电学、光学、精密仪器制造、真空、计算机等先进技术探知物质化学特性的分析方法。仪器分析法除了可用于定性和定量分析外,还可用于结构、价态、状态分析,微区和薄层分析,微量及超痕量分析等。仪器分析法与化学分析法比较,它具有以下主要特点:①灵敏度高,检出限低,如样品用量由化学分析法的毫升、毫克级降低到仪器分析的微升、微克级,甚至更低,适合于微量、痕量和超痕量成分的测定;②选择性好,很多的仪器分析方法可以通过选择或调整测定的条件,使共存的组分测定时相互间不产生干扰;③操作简便,分析速度快,容易实现自动化。所以它是环境分析化学发展的方向。根据分析原理和仪器的不同,它包括光谱分析法、色谱分析法、质谱分析法、电化学分析法、放射分析法、流

动注射分析法、联用分析法以及其他仪器分析法等几大类。

1. 光谱分析法

利用光谱学的原理和实验方法以确定物质的结构和化学成分的分析方法称为光谱分析法 (spectrometric analysis method)。光谱分析法主要是用于环境样品中重金属的分析测定。根据电磁辐射的本质, 光谱分析法可分为分子光谱法和原子光谱法。

① 分子光谱 (molecular spectra) 法: 分子光谱法主要包括可见 (visuable, VIS), 紫外 (ultraviolet, UV) 和红外 (infrared, IR) 吸收光谱分析以及分子荧光 (fluoresce), 分子磷光 (phosphoresce), 化学发光 (chemiluminescence) 等发射光谱分析方法。

② 原子光谱 (atomic spectra) 法: 原子光谱法主要包括原子吸收光谱 (atomic absorption spectrometry, AAS), 等离子体原子发射光谱 (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES), 原子荧光 (atomic fluoresnce), X 荧光射线 (X-fluoresnce ray) 等方法。

2. 色谱分析法

色谱分析法 (chromatographic analysis method) 是基于混合物各组分在体系中两相的物理化学性能差异 (如吸附、分配差异等) 而进行分离和分析的方法, 国际公认俄国人 M. C. 茨维特为色谱法的创始人。色谱法的特点是: 分离效率高, 可分离性质十分相近的物质, 可将含有上百种组分的复杂混合物进行分离; 分离速度快, 几分钟到几十分钟就能完成一次复杂物质的分离操作; 灵敏度高, 能检测含量在 10^{-12} g 以下的物质; 可进行大规模的纯物质制备。在环境分析化学中色谱分析法主要用于分析测定有机污染物, 主要有以下几种。

① 气相色谱 (gas chromatography, GC) 法。气相色谱法是在以适当的固定相做成的柱管内, 利用气体 (载气) 作为流动相, 使试样 (气体、液体或固体) 在气体状态下展开, 在色谱柱内分离后, 各种成分先后进入检测器, 用记录仪记录色谱谱图。

② 高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 法。高效液相色谱也叫高压 (high pressure) 液相色谱、高速 (high speed) 液相色谱、高分离度 (high resolution) 液相色谱等, 它的流动相是液体, 是在经典液相色谱法的基础上, 于 20 世纪 60 年代后期引入了气相色谱理论而迅速发展起来的。它与经典液相色谱法的区别是填料颗粒小而均匀, 小颗粒具有高柱效, 但会引起高阻力, 需用高压输送流动相, 故又称高压液相色谱。又因分析速度快而称为高速液相色谱。

③ 薄层色谱 (thin layer chromatography, TLC) 法。薄层色谱法系将适宜的固定相涂布于玻璃板、塑料或铝基片上, 成一均匀薄层。待点样、展开后, 根据比移值 (R_f) 与适宜的对照物按同法所得的色谱图的比移值做对比, 用以进行污染物质的鉴别。

④ 离子色谱 (ion chromatography, IC) 法。狭义地讲, 离子色谱法是基于离子性化合物与固定相表面离子性功能基团之间的电荷相互作用实现离子性物质分离和分析的色谱方法; 广义地讲, 是基于被测物的可离解性 (离子性) 进行分离的液相色谱方法。在环境分析中, 它的最多应用是可不经分离测定水样中多种阴离子。

⑤ 毛细管电泳 (capillary electrophoresis, CE) 色谱法。该法是以高压电场为驱动力, 以电解质为电泳介质, 以毛细管为分离通道, 样品组分依据淌度和分配行为的差异而实现分离的色谱方法。

⑥ 毛细管电色谱 (capillary electrochromatography, CEC) 法。该法结合了毛细管电泳的高柱效和高效液相色谱的高选择性, 是以电渗流 (或电渗流结合高压输液泵) 为流动相驱动力的微柱色谱法。

3. 质谱分析法

质谱分析法 (mass spectra analysis method) 是用电场和磁场将运动的离子 (带电荷的